

CURABLE COMPOSITION

Patent number: JP3024148
Publication date: 1991-02-01
Inventor: ANDOU NAOTAMI; KATO YASUSHI
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08L33/14; C08L101/10; C09D133/14
- european:
Application number: JP19890158611 19890621
Priority number(s): JP19890158611 19890621

Report a data error here

Abstract of JP3024148

PURPOSE:To obtain a curable composition increased in adhesion to an organic substance and improved in lifting by mixing a specified vinyl resin with a curing catalyst. **CONSTITUTION:**A vinyl monomer [e.g. methyl (meth)acrylate] is solution- polymerized with a monomer containing a hydrolyzable silyl group of formula I, II or the like and an aminated vinyl monomer [e.g. dialkylaminoalkyl (meth) acrylate] in the presence of an azoic radical initiator to obtain a vinyl resin having a number-average mol.wt. of 2000-80000 and at least one silicon- containing group bonded to the hydrolyzable group. 100 pts.wt. this resin is mixed with 0.01-20 pts.wt. curing catalyst (e.g. dibutyltin dilaurate) and optionally a dehydrating agent (e.g. methyl orthoformate), an adhesion improver (e.g. gamma-aminopropyltriethoxysilane), etc., to obtain a curable composition comprising a clear liquid of a viscosity of several to tens of thousand cps.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平3-24148

⑬ Int.Cl.⁹

C 08 L 33/14
101/10
C 09 D 133/14

識別記号

LHV
LJB
PFX

庁内整理番号

6779-4J
7445-4J
6779-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)2月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 平1-158611

⑰ 出 願 平1(1989)6月21日

⑱ 発 明 者 安 藤 直 民 兵庫県加古郡播磨町野添3丁目130-1
⑱ 発 明 者 加 藤 康 兵庫県神戸市長田区片山町1-11-3
⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名

日 月 年 日 時 分 秒

なる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の組成物。

1 発明の名称

硬化性組成物

2 特許請求の範囲

- 1 (a) 主鎖が実質的にビニル系重合体からなり、加水分解性基と結合したケイ素含有基(加水分解性シリル基)を1分子中に少なくとも1個有し、さらに共重合成分としてアミノ基を有するビニル系単量体由来する単位を含有するビニル系樹脂および

(b) 硬化触媒からなる硬化性組成物。

- 2 前記ビニル系樹脂の共重合成分であるアミノ基を有するビニル系単量体が、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、N-ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドおよびN-ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドより

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加水分解性基と結合したケイ素含有基(以下、加水分解性シリル基ともいう)を1分子中に少なくとも1個を有し、さらに共重合成分としてアミノ基を有するビニル系単量体由来する単位を含有するビニル系樹脂、および硬化触媒からなる硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、とくに塗装性の改良されたコーティング剤として有用な前記硬化性組成物に関する。

(従来の技術・発明が解決しようとする課題)

加水分解性シリル基含有ビニル系重合体が常温で硬化し、コンクリート、ガラス、鋼板、アルミニウムなどの無機物に対する密着性が高く、耐熱性の優れた樹脂であることが見出され、すでに特許出願されている(特開昭54-30395号公

報など)。

しかしながら、このビニル系重合体も有機物に対する密着性は必ずしも満足のものではない。たとえば復層塗装を行ない復層塗膜を形成するばあい、中塗材を塗装したのちに塗されるが、上塗は中塗後1日から数日おいて重ね塗りされる。ところが、中塗材の主材がアクリルエマルジョンなどの非可塑性樹脂のばあいには、それらの密着性が不十分なことがあり、リフティング(チレミ)を起こすなどすることがあって必ずしも満足のか塗装面はえられなかった。(課題を解決するための手段)

本発明者らは前記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は

(a)主鎖が實質的にビニル系重合体からなり、加水分解性基と結合したケイ素含有基(加水分解性シリル基)を重合分子1分子中に少なくとも1個有し、さらに共重合成分としてアミノ基を有するビニル系単体から由来する単位を含有す

る加水分解性シリル基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有するため、湿分の存在下、室温で硬化させることができるとともに、化学的に安定なシロキサン結合を生成するために硬化物の耐水性、耐薬品性をさらに向上させることができる。さらに、加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂にはアミノ基を有するビニル系単体(アミノ基含有モノマー)に由来する単位が含有せしめられているため、基材への密着性、とくに有機物への密着性が向上し、リフティングが著しく改善される。

前記加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂の分子量にはとくに限定はないが、作業性、安定性、塗膜の外観性(光沢度、目視での評価)などの点から数平均分子量2000~8000程度、とくに好ましくは3000~25000程度のものが一般的に使用される。

前記加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂は、たとえばビニルモノマーと加水分解性シリル基含有モノマーとアミノ基含有モノマーとを共重

るビニル系樹脂と

(b)硬化触媒

とからなる硬化性組成物に関する。

(実施例)

本発明の組成物には、(a)成分である主鎖が實質的にビニル系重合体からなり、加水分解性基と結合した加水分解性シリル基を1分子中に少なくとも1個有し、さらに共重合成分としてアミノ基を有するビニル系単体から由来する単位を含有するビニル系樹脂(以下、加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂ともいう)が含有されている。

前記加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂の主鎖が實質的にビニル系重合体からなるため、硬化物の耐水性、耐薬品性などが優れるとともに、共重合組成を変更することにより、軟質から硬質まで幅広い樹脂設計が可能である。また、湿分が存在すると加水分解してシロanol基となり、さらにシロキサン結合が生成して硬化す

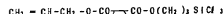
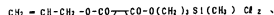
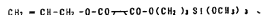
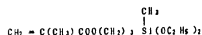
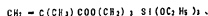
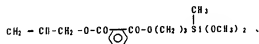
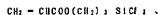
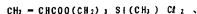
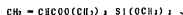
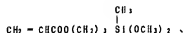
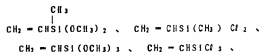
る。また、主鎖の一部として全体の50%以下の範囲でウレタン結合あるいはシロキサン結合などを含んでもよい。

本発明に用いる(a)成分である加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を製造する際に用いるビニルモノマーにはとくに限定はなく、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフロロプロピル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸やメタクリル酸のエステル類；ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など)と炭素数1~20の直鎖または分岐を有するアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和ポリカルボン酸のエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、

クロステレン、ステレンスルホン酸、4-ヒドロキシステレン、ビニルトエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリルエステル化合物類；（メタ）アクリロニトリルのようなニトリル基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、アロニクス5700（東亜合成工業製）、Placcol FA-1、Placcol FA-4、Placcol FM-1、Placcol FM-4（以上タイセル化学工業製）などの水酸基含有ビニル化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの酸、それらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）；無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の脱水水物；ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロビレン、ブタジエン、イソブレン、マレイミ

ド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル化合物などがあげられる。これらのビニル系モノマーは単独で用いても、また2種以上を併用してもよい。

前記加水分解性シリル基含有モノマーの具体例としては、分子内に不飽和結合を有するシリル誘導体、たとえば



などがあげられる。これらの加水分解性シリル基含有モノマーは1種で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

前記アミノ基含有モノマーの具体例としては、たとえばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどのN-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド；t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピロリジニルエチル（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、アミノエチルピニルエーテルなどがあげられる。これらのアミノ基含有モノマーは1種で用いてもよく、2種以上

を併用してもよい。

これらのうちでは、コスト、リコート性が良好であるなどの点からジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、 β -(ジアルキルアミノアルキル)(メタ)アクリルアミドが望ましい。

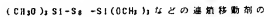
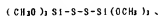
前記アミノ基含有モノマーに由来する単位の内容量は、加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂中に0.1～80% (重量%, 以下同様)であるのが好ましく、0.5～20%であるのがさらに好ましい。

これら加水分解性シリル基含有モノマーとアミノ基含有モノマーとビニルモノマーとの共重合体の製法にはとくに限定はなく、たとえば特開昭54-38395号公報、同57-38109号公報、同58-157810号公報などに示される方法によればよく、とくにアゾビスイソプロピロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合法によるのが取扱いが容易であるなどの点から好ましい。

酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノールなどのアルコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのエーテル類；メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン類などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、非反応性の溶剤であれば使用しうる。

本発明に用いる組成成分である硬化触媒の具体例としては、たとえばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、

また必要に応じて、たとえば n -デシルメルカプタン、 t -デシルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、



1種以上を用いることにより、分子量を調節することができる。加水分解性シリル基を分子中に有する連鎖移動剤、たとえば γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどをモノマー重合溶液に添加して連鎖追加することにより、分子量調節の作用と同時にビニル系重合体の末端に加水分解性シリル基を導入することができるので有用である。

前記溶媒重合に用いる溶剤の例としては、たとえばトルエン、キシレン、 n -ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；酢酸エチル、酢

ジデシルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル；アルキルチタン酸塩；有機アルミニウム；マレイン酸、 p -トルエンスルホン酸などの酸性化合物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化触媒は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

前記加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂100部(重量部、以下同様)に対する硬化触媒の添加量は一般に0.01～20部、好ましくは0.01～10部である。

本発明の硬化性組成物には脱水剤は用いても用いなくてもよいが、長期間にわたる安定性、くり返し使用しても問題のない安定性を確保するためには、1層または2層以上の脱水剤を用いるのが好ましい。

前記脱水剤の具体例としては、たとえばオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキ

シシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性エステル化合物があげられる。これらの加水分解性エステル化合物はシリル基含有ビニル系共重合体の重合前、重合中あるいは、重合後のどの段階で加えてもよい。

また、本発明の硬化性組成物には、密着性改良成分として1分子中に少なくとも1個の加水分解性基と結合したケイ素基を有するアミンの1種または2種以上を含有せしめることができる。

前記密着性改良成分の具体例としては、たとえばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤；前記アミノ基を含むシランカップリング剤とエチレンオキシド、ブチレンオキシド、エポキシロヒドリン、エポキシ化大豆油、その他シエル社製

のエピコート828、エピコート1001などのエポキシ基を含む化合物との反応物などがあげられる。

前記のごとき本発明の組成物は、用途、添加剤の種類や量などによっても異なるが、通常数センチボイズから数万センチボイズの透明な液体である。

本発明の組成物にはさらに、用途に応じて各種顔料、染料、紫外線吸収剤、沈降防止剤、レベリング剤などの添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの纖維素系樹脂；アルキド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩素化プロピレン系樹脂、塩化ゴム、ポリビニルブチラルなどの樹脂類を添加することができる。

本発明の組成物は塗装性とともにリフティンク性の改良されたコーティング剤として有用である。

つぎに本発明の組成物を実施例に基づき説明する。

合成例 1

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下ロータおよび冷却管を備えた反応器にキシレン380 gを仕込み、110℃に加熱した。この反応器に、α-ブチルアクリレート281 g、メチルメタクリレート552 g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン117 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート50 gおよびアゾビスイソブチロニトリル8.5 gよりなる溶液を3時間かけて連続添加した。モノマー添加終了後、別に用意したアゾビスイソブチロニトリル0.5 gおよびトルエン200 gの溶液をさらに1時間かけて添加し、さらに1時間後混合を行ない、加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂(a-1)をえた。

えられた樹脂溶液の不揮発分濃度は68%であり、キシレンで希釈して50%に調整し粘度1300 cp (23℃)の無色透明な液体をえた。また、GPC法による数平均分子量は約15,000であった。

合成例 2～5

単量体の使用割合を第1表に示したように変

更した以外は合成例1と同様にして、本発明の組成成分である加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂(a-2)～(a-4)の50%溶液をえた。また比較例用に共重合成分としてアミノ基を有するビニル単量体を含まない加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂(a-5)の50%溶液を前記と同様の方法でえた。

[以下余白]

表 1 炭 酸 塩 類

炭 酸 塩 類	1	2	3	4	5
二-プロピルアクリレート	281	275	303	303	305
メチルメタクリレート	552	558	568	560	578
γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	117	117	117	117	117
ジメチルアミノエチルメタクリレート	50	—	—	—	—
ジメチルアミノエチルアクリレート	—	50	—	—	—
三-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド	—	—	20	—	—
三-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド	—	—	—	20	—

示す。

なお、第2表中の○は全くチザミが発生しないことを、△はわずかなチザミの発生を、×はチザミが発生することを示す。

(以下空白)

表 2 炭 酸 塩 類

炭酸塩類	白エナメル 調製に用いた 炭酸塩	リコーコート試験結果				
		1日	3日	5日	7日	
1	a-1	○	○	○	○	○
2	a-2	○	○	○	○	○
3	a-3	○	○	○	○	○
4	a-4	○	○	○	○	○
比較例1	a-5	○	×	×	×	△

えられた(a-1)～(a-5)の炭酸塩を用いてPVC(全固形分に対する顔料の重量%)40%、塗料固形分濃度80%となるように酸化チタン(石原産業調製のCR-80)を分散させ、白エナメルを調製した。分散はガラスビーズを用いペイントシェーカーで2時間行なった。

実施例1～4および比較例1

市販されている合成樹脂エマルジョン系塗料仕上塗料をスレート上に、室温で1日放置後の膜厚が3mmになるように塗布した。室温で1日放置したのち調剤白エナメルに硬化剤としてジオクタルスズメチレートおよびγ-(β-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランを炭酸固形分100部に対してそれぞれ1部加えて、シンナーで固形分濃度45%になるように希釈して調剤塗料上に膜厚が約50μmになるように塗装した。そのうち、1、3、5、7日目にハケ塗りで乾速膜厚が約50μmになるように塗装しリコー試験を行ない、リフティング(チザミ)の発生の有無を肉眼で観察した。結果を第2表に

(発明の効果)

本発明の酸化性組成物を用いて調製した塗料は、たとえば有機質塗膜の上に重ね塗りをしたときにもリフティングを発生しない優れた塗膜を形成する効果のあることがわかる。

特 許 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

代理人弁護士 朝日奈京太 ほか2名

